

纳秒激光加工PDC织构对表面微观组织的影响

李伟秋¹, 张国立¹, 廖嘉诚^{1,2}, 彭继华^{2*}, 肖 扬², 鲁艳军³

¹科益展智能装备有限公司广州分公司, 广东 广州

²华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州

³深圳大学机电工程学院, 广东 深圳

Email: weiqiu.li@conprofetools.com, *jhpeng@scut.edu.cn

收稿日期: 2021年2月6日; 录用日期: 2021年3月2日; 发布日期: 2021年3月18日

摘 要

室温大气环境下采用纳秒激光在聚晶金刚石基(PDC)复合片上加工两种不同深度的槽型织构。采用立体显微镜、光干涉轮廓仪、场发射扫描电镜、可见光拉曼光谱仪等手段表征了织构前后表面的形貌、组织结构和碳的键合结构变化。研究表明纳秒激光加工时PDC中金刚石相的烧蚀挥发速度比粘结剂Co相快。加工的织构表面发生金刚石相(sp³C-C)向石墨相(sp²C=C)。织构化后的表面呈现富石墨相的疏松结构。织构不同位置处的相转变有差异, 这可能与槽型结构的深/宽比、金刚石及石墨相的导热系数差异等有关。

关键词

PDC复合片, 表面织构, 纳秒激光加工, 组织结构, 键合结构

Influence of PDC Surface Texturing Using Nanosecond-Laser on the Microstructure

Weiqli Li¹, Guoli Zhang¹, Jiacheng Liao^{1,2}, Jihua Peng^{2*}, Yang Xiao², Yanjun Lu³

¹Smartgay Intelligent Equipment Co., Ltd., Guangzhou Guangdong

²School of Materials and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou Guangdong

³School of Electronic and Machining Engineering, Shenzhen University, Shenzhen Guangdong

Email: weiqiu.li@conprofetools.com, *jhpeng@scut.edu.cn

Received: Feb. 6th, 2021; accepted: Mar. 2nd, 2021; published: Mar. 18th, 2021

Abstract

At ambient atmosphere two kinds of groove textures with different depth on the surface of Polycrystalline Diamond Compacts (PDC) were fabricated by using nanosecond laser. The surface morphology, microstructure and bonding structure of carbon were characterized using stereo-optical

*通讯作者。

文章引用: 李伟秋, 张国立, 廖嘉诚, 彭继华, 肖扬, 鲁艳军. 纳秒激光加工 PDC 织构对表面微观组织的影响[J]. 材料科学, 2021, 11(3): 194-200. DOI: 10.12677/ms.2021.113025

microscope, light interference profile instrument, field emission scanning electron microscope and Raman spectroscopy before and after texturing. It is found that during laser texturing the ablation rate of Co is slower than that of diamond, and a diamond phase on the PDC surface transforms to a graphite phase. After texturing, the PDC surface presents looser and graphite-rich. The transformation extent varies with the location of the texture, which is probably responsible for the geometry of the texture, as well as the thermal conductivity difference between the diamond and graphite.

Keywords

Polycrystalline Diamond Compact, Surface Texture, Nanosecond Laser, Microstructure, Bonding Structure

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

精密加工的表面微纳结构不仅可改变工件表面形貌,改善工件的光电性能[1] [2]、亲/疏水性能,热传导性能等[3] [4] [5],还能够改善工件/工具等的表面摩擦磨损性能[6] [7] [8] [9] [10],从而广泛地应用于光电器件、密封器件、耐磨零部件、工具和模具等诸多领域。微纳结构的加工已成为现代先进、绿色制造业的重要方向之一,近20年来获得了长足发展。在金属、硬质合金、陶瓷表面的主要结构加工包括激光加工、微电极放电加工、微细磨削加工、高能离子刻蚀等[11] [12] [13]。微纳加工技术同涂层、固体润滑剂填充等其它技术的复合更使表面结构效能得以更大发挥[14] [15] [16] [17]。

超硬材料是高速、精密机械切削刀具的主要用料。有报道表明激光加工的结构PCBN刀具有利于提高刀具寿命及改善加工工件表面质量[18]。采用高温水汽处理在单晶金刚石颗粒表面获得的结构可以大幅度地提高其作为磨料的粘附力[19]。激光加工CVD金刚石表面结构后获得的表面结构使其表面具有优异的光电性能,非常适合太阳能电池应用[20]。激光加工金刚石基超硬材料表面结构时聚焦的高密度能量使表面碳挥发,高温影响区中必然导致碳化结构的变化,从而影响其作为刀具材料的某些基础性能。结构金刚石基超硬刀具具有巨大的发展前景。本文研究纳秒激光加工PDC试片表面槽型结构时,表面组织结构、碳化学结构的变化规律,对本领域的应用与发展具有积极的参考意义。

2. 试验材料与方法

采用购自河南领科材料有限公司的1.2 mm厚PDC复合片作为基本表面结构加工素材。复合片的基体为1 mm厚硬质合金(YG6);表面为粘结PDC正方形片,厚度为0.2 mm。复合片的尺寸为 $20 \times 20 \times 1.2$ mm。PDC则由 $10 \mu\text{m}$ 粒径的金刚石颗粒同9 wt%的钴复合烧结而成。设计了两种几何参数的等边槽型结构,如图1(a)/图1(b),图1(c)表面结构化后的PDC复合片示意图,其中设计深度为 $50 \mu\text{m}$ 结构的试片命名为DG 50,设计深度为 $150 \mu\text{m}$ 结构的试片命名为DG 150。综合目前相关陶瓷及金刚石表面的激光结构制备报道[21] [22] [23] [24],本研究尝试了多种加工工艺后,加工PDC复合片结构制备的基本激光参数为:使用Smartguy Laser Machining Center(汇专,中国),激光平均最大功率为100 W,脉冲宽度120 ns,重复频率为50 MHz,束斑尺寸为0.05 mm,扫速度为1000 mm/s;采用多道次扫描,每一道次的去除深度为0.006 mm。结构加工完成后实测的DG 50深度为 $57.74 \mu\text{m}$,DG 150的实际深度为 $173.21 \mu\text{m}$ 。

织构加工前后,样品的表面形貌、组织结构和化学键合结构等分别采用立体显微镜(GYENS, 德国)、轮廓仪(BMT, 德国)、带有 EDS 的场发射扫描电镜(Zeiss, 德国)、拉曼光谱仪(激光波长为 523 nm) (LabRAM ARAMIS, 日本)进行表征。每种样片至少表征 3 个试样以验证测试结果的重复性。Raman 谱的拟合采用双高斯模式,定义金刚石质量因子 R , $R = \text{金刚石峰高}/\text{石墨峰峰高}$ 。 R 值越大,表明金刚石含量越高,转化为石墨的量越少。

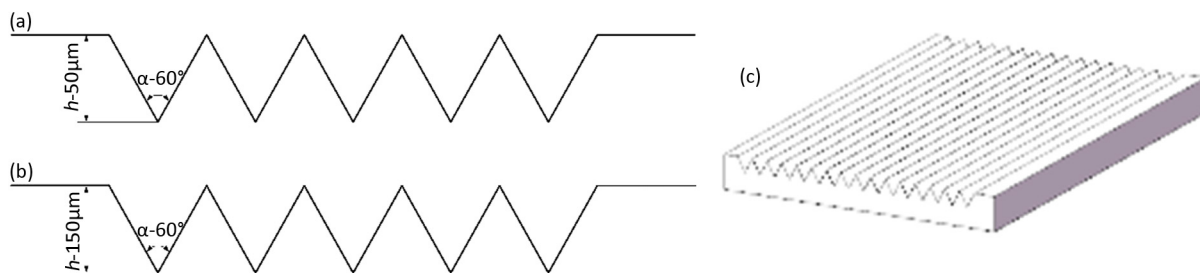


Figure 1. The texture geometry (a)/(b) and the groove scheme (c)
图 1. 沟槽结构参数(a)/(b)及平面槽型织构示意图(c).

3. 试验结果与分析

3.1. 织构的表面形貌与成分

图 2(a)是未经加工的 PDC 复合片表面形貌,白色衬度区域为粘结相 Co。采用 EDS 扫描表面大尺寸区域,得到表面的化学成分,其中 Co 的质量含量为 8.77 wt%,表面有氧化或吸附氧存在,氧含量为 1.06 wt% (表 1)。W 元素信号来自于复合片基体硬质合金,表明 PDC 片存在针孔等类似缺陷。织构加工后,织构沟槽的表面变疏松,似有熔覆层存在,且在槽底及槽壁区域存在或多或少的表面裂纹(图 2(b))。

图 3 是在同样放大倍数下 DG 50 及 DG 150 织构的表面相貌 SEM 图像。表 1 列出了织构后的表面化学成分。直观地看, DG150 织构的表面比 DG 50 存在较光滑的平台,该平台区较致密。同原始 PDC 复合片的表面成分比较,织构后表面的 C 含量降低, Co 含量及 O/W 含量增加,表明织构过程中 C 烧蚀挥发速度大于 Co。织构加工过程中疏松、裂纹等缺陷的增加,基底 W 的信号也增强。加工过程在大气环境进行,表面 O 含量增加。

可见采用本文的激光加工参数并控制槽深时,当加工槽型织构时,随着槽深度增加,槽的深度/宽度比值变大;槽间距增加,表面 C 损失程度也相应增加。但因为槽间距变大,扫描中的覆盖叠加影响降低,可以保有较光滑、致密的平台。

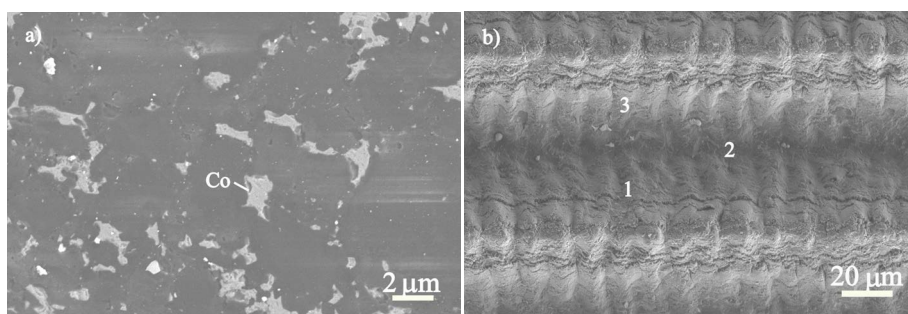


Figure 2. The SEM images of the surface before (a) and after texturing (b) zone 1: groove bottom; zone 2: groove wall; zone 3: top of groove

图 2. 原始复合 PDC 片表现形貌(a)及织构加工后(DG 50) Raman 测试点示意图(b)

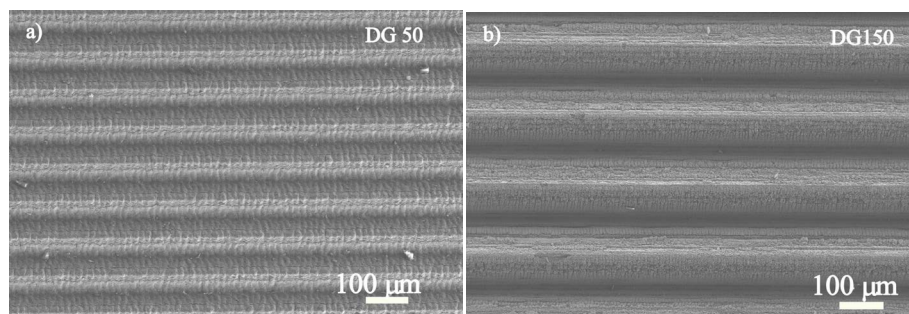


Figure 3. SEM images of the surface texture of DG 50(a) and DG 150(b)
图 3. DG 50 (a)及 DG 150(b)样品的表面组织形貌

Table 1. Chemical composition of the specimen surface with different treatment (wt%)

表 1. 不同处理样品表面的化学成分(wt%)

	C	W	Co	O
No texture	87.79	2.35	8.77	1.06
DG50	74.94	4.97	15.84	4.21
DG150	67.37	4.25	20.70	7.68

3.2. 组织的表面粗糙度

两种组织的表面白光干涉轮廓图像如图 4。分析获得 DG 50 组织的平均表面粗糙度 R_a 为 $13.47 \mu\text{m}$ ，DG 150 组织的平均表面粗糙度 R_a 为 $38.57 \mu\text{m}$ 。前面已经提及 DG 150 组织表面存在一定宽度的较光滑、致密平台。所以 DG 150 的高粗糙度来自槽底和槽壁的不平整度高于 DG 50 组织。因为 C 的挥发速度大于 Co，一方面粘结相 Co 颗粒随着加工槽深的增加，其暴露程度增加，另一方面长时间聚焦的激光能量轰击，金刚石颗粒的表面发生相变使表面变得更为疏松。有关表面相变将在 3.3 节详细讨论。

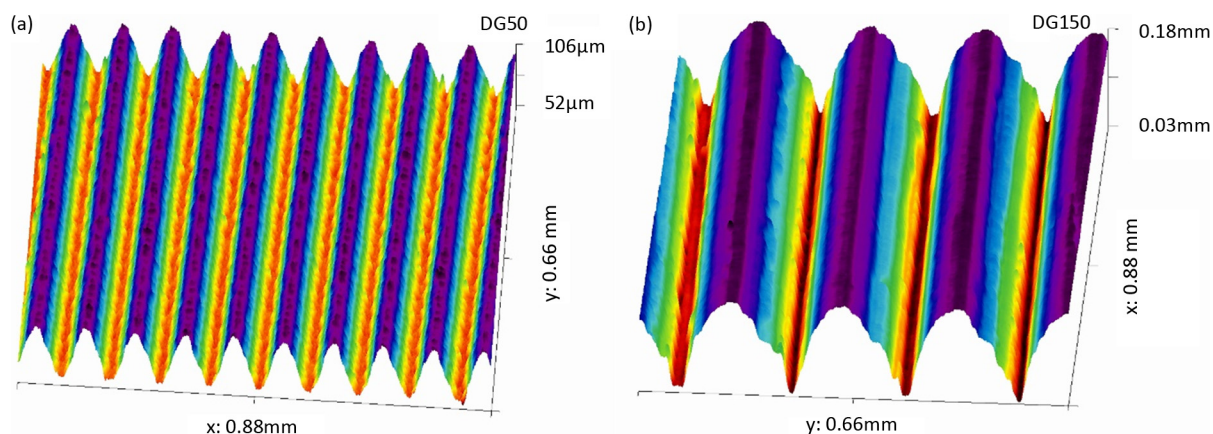


Figure 4. Light interference profile of the surface texture of DG 50 (a) and DG 150 (b)

图 4. DG 50 (a) 及 DG 150 样品的表面组织轮廓图

3.3. 组织表面石墨化分析

未经组织加工的 PDC 复合片的 Raman 光谱示于图 5。Raman 光谱是研究碳基材料中 C 的化学结构非常有效的手段之一。以 sp^3C -C 杂化为主的金刚石相的 Raman 特征振动峰 T_{2g} 为 1332 cm^{-1} ，以 $\text{sp}^2\text{C}=\text{C}$ 杂化为主的石墨相振动特征峰 E_g 在 1580 cm^{-1} 附近[20]。受到内应力及材料内缺陷的影响，这些特征峰的

位置会发生偏移, 峰的半高宽也会随之变化。金刚石晶粒的晶界出现原子排列紊乱, 通常会出现所谓的特征 TAP 峰, 位于 $1140/1440\text{ cm}^{-1}$ 附近。原始 PDC 复合片呈现典型的聚晶金刚石特征, T_{2g} 峰位的偏离标准特征峰, 可能来自于 PDC 制造过程烧结与焊接产生的内应力。PDC 片内存在极少量的石墨相(E_g 峰), 但存在大量晶界(TAP 峰) [25]。

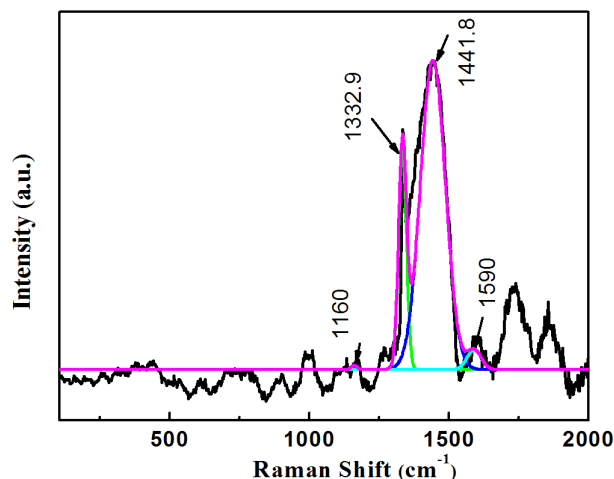


Figure 5. Raman spectra of the original PDC specimen

图 5. PDC 白片的拉曼光谱

PDC 复合片表面沟槽结构化以后, DG 50 及 DG 150 织构不同位置处的 Raman 谱分别示于图 6(a)~(c)、图 6(d)~(e)。采用高斯拟合, 获得 T_{2g} 及 E_{2g} 峰, 其峰强度的比值定义为织构表面金刚石相的相对含量, $R = I_{T_{2g}} / I_{E_{2g}}$ [25]。各位置处的拟合计算 R 值列于表 2。未处理 PDC 复合片的表面 R 值为 11.27。表面结构化后, 表面金刚石含量急剧减少, 1580 cm^{-1} 附近的、代表石墨相的峰则急剧加强, 表明激光加工结构化过程时表面金刚石转变为石墨相, 即 $sp^3C-C \rightarrow sp^2C=C$ 。R 值的结果同样表明, 本文研究的 DG 150 织构沟槽顶部石墨化程度略弱于槽底(zone 1)和槽壁(zone 2), 这与 SEM 的观察结果一致。

Table 2. R value of different zones of textured specimens

表 2. 织构 PDC 片不同区域处的金刚石含量峰强比 R 值

	zone 1	zone 2	zone 3
DG 50	0.036	0.74	0.23
DG 150	0.42	0.22	0.79

3.4. 讨论

采用高效环保的激光加工手段已成为各种材料表面制备的重要手段, 激光的波长、脉冲宽度、重复频率、平均最大功率、束斑尺寸、扫描速度等诸多因素影响着织构质量[21] [22] [23] [24], 同时束斑覆盖、被加工材质的特性, 如导热性、组成相的稳定性等同样影响着织构的质量。金刚石材料本身是亚稳态物质, 其热力学稳定的同素异构态是石墨相。激光束斑集聚的高密度能量使束斑中心的 C 气化挥发; 中心的局部超高温向外扩散, 导致临近区域的金刚石相石墨化, 高温下的金刚石相或石墨相暴露于大气环境, 为环境介质(尤其氧)的化学吸附创造了条件。因此, 激光结构化后的 PDC 表面富石墨相及氧, 如表 1 所示。

表面发生 $sp^3C-C \rightarrow sp^2C=C$ 的转变(表 2 所示), 即表面层密度和体积发生变化, 金刚石相的密度为 3.2

g/cm^3 , 而石墨相的密度仅为 2.4 g/cm^3 , 大面积的体积变化及束斑附近巨大的温度梯度导致织构表面疏松, 并萌生裂纹, 如图 1(b)。虽然还缺乏深入的研究, 但从表 1 及图 1, 图 2 的结果来看, 槽型织构的深/宽比值对表面石墨化具有一定的影响[5] [8] [9] [18], 这可能与金刚石相及石墨相导热性差异、表面疏松化程度等有关。

PDC/MCD 刀具作为高速、精密加工的主要工具之一, 既要保持高硬耐磨, 又要保持低摩擦系数。但从本文的研究结果来看, 激光加工无疑降低表面硬度, 但富 sp^2C 的表面层则可能具有极佳的固体润滑效果, 因此, 后续将继续研究采用脉冲宽度更短的激光源、及适当去除疏松层等手段, 开发使用的结构化金刚石基结构刀具。

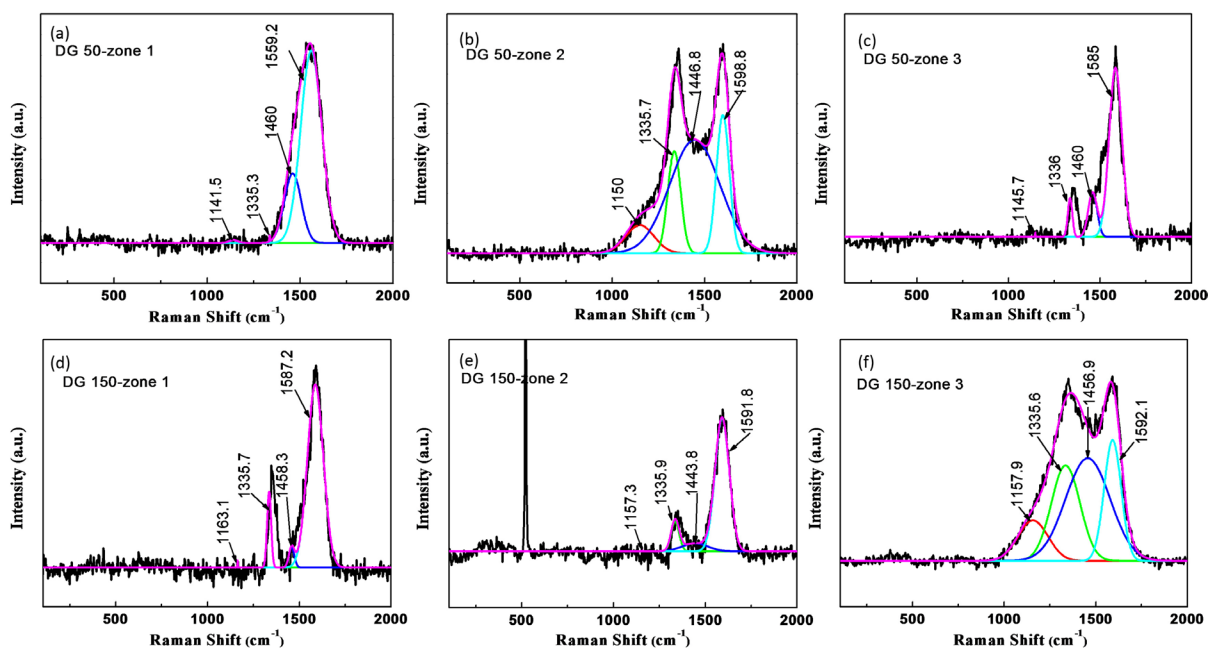


Figure 6. Raman spectra of different zones in the textures of DG 50 (a-c) and DG 150 (d-f)

图 6. DG 50 (a-c)及 DG 150 (d-f) PDC 织构片在不同区域的 Raman 光谱

4. 结论

室温大气环境下采用纳秒激光在金刚石基 PDC 复合片上加工槽型织构, 较系统地研究了结构化表面的形貌和表面组织结构变化。采用 Raman 光谱拟合的金刚石峰(T_{2g})及石墨相峰(E_g)的强度比值 R 表征表面金刚石的相对含量。研究发现纳秒激光加工中 PDC 中金刚石的烧蚀挥发速度比粘结剂 Co 相快。加工的织构表面发生金刚石相($\text{sp}^3\text{C-C}$)向石墨相($\text{sp}^2\text{C=C}$), 原始 PDC 片的表面 R 值为 11.27, 结构化后表面 R 值小于 1.0。结构化后的表面呈现负石墨相的疏松结构。织构不同位置处的转变有差异, 这与槽型结构的深/宽比、金刚石及石墨相的导热系数差异等有关。

基金项目

本文得到广州市科技计划项目(201902010018)的支持。

参考文献

- [1] 何霞, 杜文鑫, 王国荣, 李梦媛, 钟林, 廖代胜. 凹槽型织构对钻头滑动轴承表面摩擦学性能影响分析[J]. 机械科学与技术, 2021, 40(1): 1-8.

- [2] 宋小伟, 李建军, 韩军, 邓军, 陈依新, 孙昊, 蒋文静, 沈光地. 表面织构对红光 LED 发光的影响[J]. 半导体学报, 2008, 29(7): 1365-1368.
- [3] 逢明华, 聂永芳, 申福猴, 马利杰. 刀具表面织构对刀-屑界面摩擦学特性的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(11): 109-118.
- [4] 杨奇彪, 陈中培, 杨涛, 张弘, 娄德元, 刘顿. 飞秒激光加工 YG6 不同微织构表面浸润性研究[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(9): 091404.
- [5] 罗京帅, 邢志国, 王海斗, 金国, 崔秀芳, 谭娜. 服役条件对表面织构摩擦学性能影响的研究进[J]. 功能材料, 2016, 47(1): 1028-1033.
- [6] 李丹, 杨学锋, 王守仁, 刘文波, 万壮, 夏国峰. 工件表面微/纳织构的研究现状与进展[J]. 机械强度, 2020, 42(6): 1348-1355.
- [7] 武勇强, 郭旭红, 张克栋, 孟祥峰, 张靓. 后刀面微织构内冷麻花钻钻削 Ti6Al4V 的性能研究[J]. 工具技术, 2020, 54(10): 33-37.
- [8] 王睿哲, 朱丽娜, 岳文, 付志强, 康嘉杰. 激光表面织构化与固体润滑技术复合处理改善表面摩擦学性能的研究现状[J]. 材料保护, 2019, 52(10): 110-115.
- [9] 苏永生, 李亮, 何宁, 赵威. 激光加工硬质合金刀具表面微织构的试验研究[J]. 中国激光, 2014, 41(6): 0603002.
- [10] 万轶, 李建亮, 熊党生, 李航. 激光脉冲次数对织构化涂层的摩擦学性能影响[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(3): 031403.
- [11] 谈耀麟. 金刚石表面织构化处理技术[J]. 超硬材料工程, 2012, 24(3): 53-56.
- [12] 陈汇丰, 连云崧, 穆晨亮. 面向绿色切削的表面微织构刀具设计及其切削性能的有限元仿真研究[J]. 工具技术, 2018, 52(4): 13-20.
- [13] 胡哲, 魏昕, 谢小柱, 胡伟. 陶瓷刀具表面微织构激光刻蚀正交工艺实验研究[J]. 机械工程师, 2018(12): 51-53.
- [14] 朱楠. 条形槽微织构对 PCBN 刀具切削性能的影响[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2020, 40(3): 80-85.
- [15] 张克栋, 邓建新, 邢佑强, 张国栋, 高焕焕. 涂层刀具表面织构化及切削性能研究[J]. 润滑与密封, 2015, 40(2): 8-17.
- [16] 苏永生, 李亮, 王刚, 王建彬. 织构化刀具切削性能测试及切削温度仿真分析[J]. 润滑与密封, 2018, 43(3): 92-97.
- [17] Arslan, A., Masjuki, H.H., Kalam, M.A., Varman, M., Mufti, R.A., Mosarof, M.H., Khuong, L.S. and Quazi, M.M. (2016) Surface Texture Manufacturing Techniques and Tribological Effect of Surface Texturing on Cutting Tool Performance: A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **41**, 447-481. <https://doi.org/10.1080/10408436.2016.1186597>
- [18] Tshabalala, L. and Pityana, S. (2016) Surface Texturing of Si₃N₄-SiC Ceramic Tool Components by Pulsed Laser Machining. *Surface & Coatings Technology*, **289**, 52-60. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.01.028>
- [19] Li, D., Chen, X., Guo, C., Tao, J., Tian, C., Deng, Y. and Zhang, W. (2017) Micro Surface Texturing of Alumina Ceramic with Nanosecond Laser. *Procedia Engineering*, **174**, 370-376. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.01.155>
- [20] Trucchi, D., Bellucci, A., Girolami, M., Mastellone, M. and Orlando, S. (2017) Surface Texturing of CVD Diamond Assisted by Ultrashort Laser Pulses. *Coatings*, **7**, 185. <https://doi.org/10.3390/coatings7110185>
- [21] Tshabalala, L., Ntuli, C., Fwamba, J., Popoola, P. and Pityana, S. (2017) Surface Texturing of Sialon Ceramic by Femto-second Pulsed Laser. *Procedia Manufacturing*, **7**, 660-667. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2016.12.098>
- [22] Pena-Paras, L., Maldonado-Cortes, D., Rodríguez-Villalobos, M., Romero-Cantú, A. and Montemayor, O. (2020) Enhancing Tool Life, and Reducing Power Consumption and Surface Roughness in Milling Processes by Nanolubricants and Laser Surface Texturing. *Journal of Cleaner Production*, **253**, Article ID: 119836. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119836>
- [23] Mao, B., Siddaiah, A., Liao, Y. and Menezes, P.L. (2020) Laser Surface Texturing and Related Techniques for Enhancing Tribological Performance of Engineering Materials: A Review. *Journal of Manufacturing Processes*, **53**, 153-173. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.02.009>
- [24] Jagadish, R. and Malar, P. (2020) Surface Texturing of Cu₂ZnSnSe₄ Thin Films for Enhanced Optical Absorbance. *Solar Energy*, **201**, 387-397. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.03.022>
- [25] Peng, J., Zeng, J., Xiong, C. and Li, L. (2020) The Effect of Interlayer Reactivity on the Quality of Diamond Coating by HFCVD Deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, **835**, Article ID: 155035. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155035>